

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/066701 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/10,  
C09K 3/10

SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00760

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Januar 2003 (24.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 04 523.2 5. Februar 2002 (05.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUDEWIG, Michael  
[DE/DE]; Andreas-Gryphius-Str. 26, 51065 Köln  
(DE). MATNER, Mathias [DE/DE]; Nordkanalallee  
76, 41464 Neuss (DE). GROTH, Stefan [DE/DE];  
Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 48, 51375 Leverkusen (DE).  
RUTTMANN, Gerhard [DE/DE]; Witzheldener Str. 25,  
51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft;  
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE PREPOLYMERS WITH REDUCED FUNCTIONALITY COMPRISING ALKOXYSILYL AND  
OH TERMINAL GROUPS, A METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ALKOXYSILAN- UND OH-ENDGRUPPEN AUFWEISENDE POLYURETHANPREPOLYMERE MIT ER-  
NIEDRIGTER FUNKTIONALITÄT, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane prepolymers comprising alkoxyethyl and OH terminal groups, based on high  
molecular weight polyurethane prepolymers with reduced functionality, a method for production and use thereof as binding agent  
for low modulus sealants and adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere auf Basis  
von hochmolekularen Polyurethanprepolymeren mit erniedrigter Funktionalität, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Ver-  
wendung als Bindemittel für niedrmodulige Dichtstoffe und Klebstoffe.

BEST AVAILABLE COPY

Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere mit erniedrigter Funktionalität, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

5

Die Erfindung betrifft Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere auf Basis von hochmolekularen Polyurethanprepolymeren mit erniedrigter Funktionalität, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch vorzeitige Terminierung der Aufbaureaktion sowie ihre Verwendung als Bindemittel für niedermodule Dichtstoffe und Klebstoffe.

10

Alkoxysilanfunktionelle Polyurethane, die über eine Silanpolykondensation vernetzen sind lange bekannt. Ein Übersichtsartikel zu dieser Thematik findet sich z.B. in "Adhesives Age" 4/1995, Seite 30 ff. (Autoren: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann).  
15 Derartige Alkoxysilan-terminierte, feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Polyurethane werden in zunehmendem Maße als weichelastische Beschichtungs-, Dichtungs- und Klebmassen im Bauwesen und in der Automobilindustrie verwendet. Bei diesen Anwendungen werden hohe Anforderungen an das Dehn-, Adhäsionsvermögen und an die Aushärtengeschwindigkeit gestellt. Besonders das im Baubereich geforderte Eigenschaftsniveau konnte von diesen Systemen allerdings nicht in  
20 vollem Umfang erreicht werden.

25

In der EP-A-596 360 werden Alkoxysilyl-funktionelle Polyurethanprepolymere beschrieben, die sich als Dichtstoffbindemittel eignen. Die in dieser Patentanmeldung explizit beschriebenen Produkte erreichen aufgrund der Verwendung von relativ  
kurzkettigen KOH-katalytisch hergestellten Polyethern mit hohem Anteil an endständigen C=C-Doppelbindungen aber nicht das hohe Molekulargewicht, das zur Herstellung weicher und niedermoduliger Dichtstoffe, wie sie im Baubereich eingesetzt werden, notwendig ist.

30

Ein als Baudichtstoff verwendbares Alkoxysilyl-funktionelles Polyurethanprepolymer wird in der WO 00/26271 beschrieben. Dabei wird ein hochmolekularer, durch Doppelmetallcyanid-Katalyse hergestellter Polypropylenoxid-Polyether als Grundlage verwendet, der bei der Prepolymersynthese in Kombination mit der Verwendung sekundärer Aminosilane eine verhältnismäßig geringe Viskosität garantiert. Solche Verbindungen haben bei einem (aus NCO und Funktionalität berechneten) mittleren Molekulargewichten von mehr als 15.000g/mol durchaus ein geeignetes Eigenschaftsprofil, um als Baudichtstoffe verwendet werden zu können. Allerdings sind auch die Viskositäten solcher Systeme recht hoch, was deren Anwendbarkeit erheblich einschränkt.

Die DE-A 3629237 beschreibt ein Alkoxysilyl-funktionelles Polyurethan-System, das durch Reduzierung der Funktionalität ein besseres Dehnvermögen erreicht. Dies wird erreicht, indem entweder mit Monoalkoholen oder durch den Einsatz von Monoisocyanaten Funktionalität nachträglich verringert wird. Das Eigenschaftsniveau eines Baudichtstoffs wird so aber nicht erreicht.

Aus der WO 92/05212 sind lagerstabile Alkoxysilyl-terminierte Polyurethanprepolymere bekannt. Sie haben jedoch trotz relativ geringer mittlerer Molekülmassen eine sehr hohe Viskosität. Außerdem wird zur Verringerung ihrer Funktionalität durch Einsatz von Monoalkoholen ein weiterer Reaktionsschritt benötigt.

In der WO 99/48942 wird die Verwendung von hochmolekularen Polyethern unter anderem bei der Herstellung von Dichtstoffprepolymeren beschrieben. Dabei wird unter anderem ein Reaktivverdünnerkonzept vorgestellt, das auch den Einsatz niedrigfunktioneller Komponenten beinhaltet. Die Eigenschaften des resultierenden ausgehärteten Polymers sollen dabei weitgehend unberührt bleiben. Dies erfordert allerdings offensichtlich die Synthese eines zweiten Polyurethans.

Es sind auch Prepolymere bekannt geworden, die grundsätzlich Alkoxysilan- und OH-Endgruppen enthalten. In der DE-A 3 220 865 wird ein Haftkleber auf Basis

solcher Verbindungen beschrieben. Diese DE-A beschreibt die Synthese mit Adduk-  
ten aus Diisocyanat und Aminosilanen, was allerdings den Nachteil einer  
Zweistufen-Synthese beinhaltet. Außerdem wird sich auch das Diaddukt aus zwei  
Molekülen Aminosilan und Diisocyanat bilden, teures Aminosilan geht so verloren  
5 und erzeugt eine höhere Härte, die im Dichtstoffbereich unerwünscht ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Alkoxysilan-Endgruppen aufwei-  
sende Polyurethanprepolymere bereitzustellen, die die im Stand der Technik darge-  
legten Nachteile überwinden. Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung der nach-  
10 stehend näher beschriebenen Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Poly-  
urethanprepolymere auf Basis von hochmolekularen Polyurethanprepolymeren gelöst  
werden.

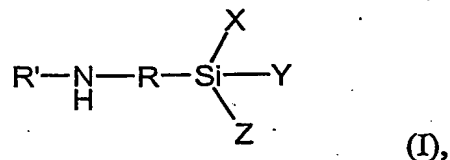
Gegenstand der Erfindung sind also Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende  
15 Polyurethanprepolymere erhältlich durch Umsetzung von

A) Polyurethanprepolymeren, hergestellt durch unvollständige, bei einem  
Umsatz von 50 bis 90 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente, vor-  
zugsweise 70-85 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente, gestoppte Um-  
20 setzung von

- i) einer aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diiso-  
cyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 60 Gew.-% mit
- ii) einer Polyolkomponente, die als Hauptkomponente ein Polyoxyal-  
25 kylendiol umfasst, das ein Molekulargewicht von 3000 bis 20000  
aufweist, mit

- 4 -

B) Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen der Formel (I)



in welcher

5

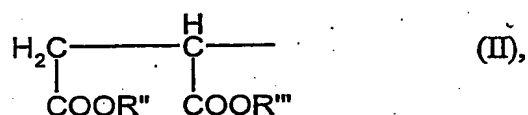
X, Y, Z für gleiche oder verschiedene gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxygruppe steht,

10

R für gegebenenfalls verzweigte Alkylradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R' für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste, Arylreste oder Reste der allgemeinen Formel (II) steht,

15



wobei

20

R'' und R''' für gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

25

Vorzugsweise stehen in Formel (I) X, Y und Z unabhängig voneinander für Methoxy oder Ethoxy; für R' ist ein Rest der allgemeinen Formel (II) bevorzugt.

Die Erniedrigung der Funktionalität der erfindungsgemäßen Prepolymeren führt zu einem niedermolekularen Polymer. Dadurch können Prepolymere mit verhältnismäßig geringer mittlerer Molekülmasse und geringer Viskosität zur Erreichung eines hohen Eigenschaftsniveaus verwendet werden. Das erfindungsgemäße Prepolymer erreicht dieses Profil durch unvollständige Umsetzung der OH-Gruppen der eingesetzten Polyether mit einem Diisocyanat und anschließender Terminierung der endständigen NCO-Gruppen durch Aminosilane. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass die verbleibenden OH-Gruppen nicht zu einer Verminderung der Lagerstabilität führen und auch beim Aushärten nicht in das Polymerisationsgeschehen eingreifen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Isocyanatprepolymere A) werden in der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art und Weise durch Umsetzung einer Diisocyanatkomponente i) mit einer nachstehend näher charakterisierten Polyolkomponente ii) hergestellt.

Als Polyisocyanatkomponente i) erfindungsgemäß einsetzbare Isocyanate sind beliebige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diisocyanate des Standes der Technik mit einem Isocyanatgehalt von 20 bis 60 Gew.-%. Unter "aromatischen" bzw. "cycloaliphatischen" Diisocyanaten sind dabei solche zu verstehen, die pro Molekül mindestens einen aromatischen bzw. cycloaliphatischen Ring aufweisen, wobei vorzugsweise, jedoch nicht zwingend, mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen direkt mit einem aromatischen bzw. cycloaliphatischen Ring verknüpft ist. Als Komponente i) bzw. Teil der Komponente i) bevorzugt geeignet sind aromatische oder cycloaliphatische Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 174 bis 300 wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4-Diisocyanatotoluol dessen technische Gemische mit vorzugsweise bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-6-methyl-cyclohexan, gegebenenfalls im Gemisch mit 1,3-Diisocya-

- 6 -

nato-2-methylcyclohexan. Selbstverständlich sind auch Mischungen der genannten Isocyanate einsetzbar.

5 Besonders bevorzugt wird als Komponente i) 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI).

10 Zur Herstellung der Polyurethanprepolymere A) wird die Diisocyanatkomponente i) mit einer Polyolkomponente ii) so umgesetzt, dass 10 bis 50 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente ii) nicht mit den NCO-Gruppen der Diisocyanatkomponente i) umgesetzt werden, so dass im hergestellten Polyurethanprepolymer A) 50 bis 90 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente ii) umgesetzt sind. Als Hauptkomponente enthält die Polyolkomponente ii) ein Polyoxyalkylendiol, das ein Molekulargewicht von 3000 bis 20000 (entsprechend einer OH-Zahl von 37,3 bis 5,6), vorzugsweise 4000 bis 15000 (entsprechend einer OH-Zahl von 28 bis 7,5) aufweist. Die erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Polyoxyalkylendiole können auf die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung geeigneter Startermoleküle hergestellt werden. Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise Diole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4 Butandiol, 1,6 Hexandiol, 2-Ethylhexandiol-1,3 oder auch primäre Monoamine wie beispielsweise aliphatische Amine wie Ethylamin oder Butylamin. Bevorzugt einsetzbare Polyoxyalkylendiole weisen ein mittleres, aus OH-Gehalt und Funktionalität berechnetes Molekulargewicht von 3000 bis 20000, vorzugsweise 4000 bis 15000 auf und einen Ethylenoxidgehalt von maximal 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht des Polyoxyalkylendiols.

25 Ganz besonders bevorzugt werden als Komponente ii) Polypropylenoxidpolyether mit einer terminalen Unsättigung von maximal 0,04 mÄq/g und einem mittleren, aus OH-Gehalt und Funktionalität berechneten Molekulargewicht von 8000 bis 12000 eingesetzt.

30

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt einsetzbaren Polyetherpolyole mit niedrigem Unsättigungsgrad sind prinzipiell bekannt und werden beispielhaft beschrieben in den EP-A 283 148, US-A 3 278 457.

5 Bei der Herstellung der NCO-Prepolymere A) können gegebenenfalls untergeordnete Mengen an niedermolekularen 2 und 3-wertigen Alkoholen des Molekulargewichts 32 bis 500 mitverwendet werden. Beispielhaft genannt seien Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan. Die Mitverwendung niedermolekularer Alkohole ist aber keineswegs  
10 bevorzugt.

Bei der Herstellung der NCO-Prepolymere A) können weiterhin untergeordnete Mengen an polyfunktionellen Polyetherpolyolen des Standes der Technik mitverwendet werden, obwohl auch dies keineswegs bevorzugt ist.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäß als Komponente A) einsetzbaren Polyurethanprepolymere erfolgt durch Umsetzung der Diisocyanatkomponente i) mit der Diolkomponente ii) im Temperaturbereich von 40 bis 120°C, vorzugsweise 50 bis 100°C unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,2:1 bis 2,0:1, vorzugsweise 1,3:1 bis 1,8:1. Die Reaktion wird gestoppt, sobald eine Umsetzung von  
20 50-90 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente, vorzugsweise 70-85 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente, erreicht wurde, d.h. die Polyolkomponente noch 10 bis 50 %, vorzugsweise 30 bis 15 % freie, nicht mit NCO-Gruppen umgesetzte OH-Gruppen enthält. Der Umsatz wird nach einem in der Polyurethanchemie üblichen  
25 NCO-titrimetrischen Verfahren bestimmt. Das Abstoppen der Reaktion erfolgt durch den Zusatz einer geringen Menge einer mineralischen oder organischen Säure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Derivate, Ameisensäure, Essigsäure oder einer anderen Alkan- oder organischen Säure oder einer säurefreisetzenden Komponente, wie etwa Säurehalogenide. Beispielhaft genannt  
30 seinen hier Ameisensäurechlorid, Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid und Benzoylchlorid.



Bevorzugt wird erfindungsgemäß der Einsatz von Benzoylchlorid als Stopper.

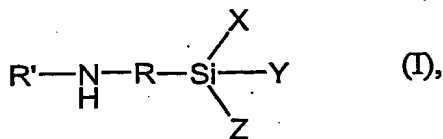
5 Gegebenenfalls kann auch auf den Einsatz des Stoppers verzichtet werden und die Aminosilan-Verbindung direkt zugegeben werden. Dabei ist es nötig, zügig vorzugehen, um ein weiteres Fortschreiten der Isocyanat-OH-Reaktion zuungunsten der Isocyanat-NH-Reaktion weitestmöglich zu unterbinden.

10 Gegebenenfalls können bei der Herstellung der Polyurethanprepolymere die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten aminischen oder metallorganischen Katalysatoren mitverwendet werden.

Bei der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird unter Verwendung von Isophorondiisocyanat Dibutylzinndilaurat als Katalysator beigemischt.

15 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanprepolymere A) weisen einen NCO-Gehalt von 0,1 bis 2,6 % auf, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 %. Das entspricht je nach Verhältnis von NCO- zu OH-Gruppen einem mittleren Molekulargewicht von 3000 bis 42000, vorzugsweise 4000 bis 20000.

20 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanprepolymere A) werden in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens umgesetzt mit Verbindungen der Formel (I)

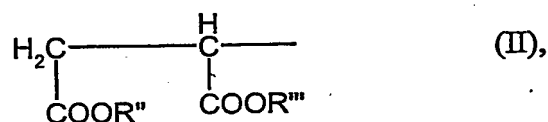


25 in welcher

X, Y, Z für gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxygruppe steht,

R für gegebenenfalls verzweigte Alkylenradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,

5 R' für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste, Arylreste oder Reste der allgemeinen Formel (II) stehen,



wobei

10 R'' und R''' für gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

15 Bevorzugt wird eine Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, deren Rest R' der allgemeinen Formel (II) entspricht. Die Herstellung einer solchen Verbindung erfolgt wie in der EP-A 596 360 beschrieben.

20 Die Umsetzung der NCO-Prepolymeren mit den Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen der Formel (I) im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 - 80°C, wobei die Mengenverhältnisse in der Regel so gewählt werden, dass pro Mol eingesetzter NCO-Gruppen 0,95 bis 1,1 Mol Aminosilanverbindung eingesetzt werden. Vorzugsweise wird pro Mol eingesetzter NCO-Gruppen 1 Mol Aminosilanverbindung eingesetzt. Bei Anwendung höherer Reaktionstemperaturen kann es gemäß der Lehre der  
25 EP-A 807 649 zu einer Cyclokondensationsreaktion kommen, die aber keineswegs störend ist und mitunter sogar vorteilhaft sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymere als Bindemittel zur Herstellung von isocyanatfreien niedrmoduligen Polyurethandichtstoffen vorzugsweise für den Baubereich.

5

Diese Dichtstoffe vernetzen unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit über eine Silanolpolykondensation. Weiterhin eignen sie sich zur Herstellung von Klebstoffen; eine Anwendung in Primern oder Beschichtungen ist ebenfalls denkbar.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Dichtstoffe, Klebstoffe, Primer und Beschichtungen basierend auf den erfindungsgemäßen Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren.

15

Zur Herstellung solcher Dichtstoffe können die erfindungsgemäßen Alkoxysilan-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymere zusammen mit üblichen Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Trockenmitteln, Additiven, Lichtschutzmitteln, Antioxidantien, Thixotropiermitteln, Katalysatoren, Haftvermittlern und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen nach bekannten Verfahren der Dichtstoffherstellung formuliert werden.

20

Als geeignete Füllstoffe seien beispielhaft Ruß, Fällungskieselsäuren, pyrogene Kieselsäuren, mineralische Kreiden und Fällungskreiden genannt. Als geeignete Weichmacher seien beispielhaft Phthalsäureester, Adipinsäureester, Alkylsulfonsäureester des Phenols oder Phosphorsäureester genannt.

25

Als Thixotropiermittel seien beispielhaft pyrogene Kieselsäuren, Polyamide, hydrierte Rizinusöl-Folgeprodukte oder auch Polyvinylchlorid genannt.

30

Als geeignete Katalysatoren zur Aushärtung seien Organozinnverbindungen und aminische Katalysatoren genannt.

Als Organozinnverbindungen seien beispielhaft genannt: Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-bis-acetoacetonat und Zinncarboxylate wie beispielsweise Zinn-octoat. Die genannten Zinnkatalysatoren können gegebenenfalls in Kombination mit aminischen Katalysatoren wie Aminosilanen oder Diazabicyclooctan verwendet werden.

Als Trockenmittel seien insbesondere Alkoxysilylverbindungen genannt wie Vinyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, i-Butyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan.

Als Haftvermittler werden die bekannten funktionellen Silane eingesetzt wie beispielsweise Aminosilane der vorstehend genannten Art aber auch N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxy und/oder N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, Epoxysilane und/oder Mercaptosilane.

Die vernetzten Polymere zeichnen sich aus durch hervorragende Dehnbarkeit bei gleichzeitig niedrigem Modul. Dabei beobachtet man mit sinkendem NCO/OH-Verhältnis bei gleichem Molekulargewicht des Polymers eine Abnahme des Modulus und der Shore-Härte sowie eine Zunahme der Bruchdehnung. Die Zunahme der Oberflächenklebrigkeit ist im bevorzugten Bereich der Erfindung nur gering.

## Beispiele

### Beispiel 1

5 1004 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 10,6 (Acclaim® 12200, Bayer AG, Leverkusen) werden sechs Stunden lang im Vakuum (geringer Stickstoffdurchfluss) bei 120°C getrocknet. Dann wird mit 38,0 g Isophorondiisocyanat (Bayer AG, Leverkusen) (Kennzahl 1,8) bei 60°C unter Zugabe von 45 ppm Dibutylzinndilaurat (Desmorapid Z®, Bayer AG, Leverkusen) bis zum Erreichen eines NCO-Gehaltes  
10 von 0,76 % (= 80 % Umsatz) prepolymerisiert. Die Reaktion wird durch Beimengung von 50 ppm Benzoylchlorid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz) gestoppt. Anschließend werden bei 60°C 65,5 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zugetropft und man rührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das  
15 erhaltene Alkoxysilyl- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hat eine Viskosität von 41.100 mPas (23°C).

Ein auf eine Glasplatte gegossener Film härtet unter Katalyse von Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.) (1,11%), Dibutylzinndiacetat (Goldschmidt  
20 AG, Essen) (0,11%) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, Merck KGaA, Darmstadt) (0,19%) über Nacht zu einem klaren, hochelastischen Kunststoff mit einer Shore A-Härte von 24.

### Vergleichsbeispiel zu 1

25 1004 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 10,6 (Acclaim® 12200, Bayer AG, Leverkusen) werden sechs Stunden lang im Vakuum (geringer Stickstoffdurchfluss) bei 120°C getrocknet. Dann wird mit 38,0 g Isophorondiisocyanat (Bayer AG, Leverkusen) (Kennzahl 1,8) bei 60°C unter Zugabe von 45 ppm Dibutylzinndilaurat (Desmorapid Z®, Bayer AG, Leverkusen) bis zum Erreichen des theoretischen NCO-  
30 Gehaltes von 0,61 % (= 100 % Umsatz) prepolymerisiert. Die Reaktion wird durch

Beimengung von 50 ppm Benzoylchlorid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz) gestoppt. Anschließend werden bei 60°C 53,0 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zugetropft und man rührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das  
5 erhaltene Alkoxysilyl- Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hat eine Viskosität von 108.500 mPas (23°C).

Ein auf eine Glasplatte gegossener Film härtet unter Katalyse von Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.) (1,11%), Dibutylzinndiacetat (Goldschmidt  
10 AG, Essen) (0,11%) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, Merck KGaA, Darmstadt) (0,19%) über Nacht zu einem klaren, hochelastischen Kunststoff mit einer Shore A-Härte von 39.

### Beispiel 2

15

1057 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 10,6 (Acclaim® 12200, Bayer AG, Leverkusen) werden sechs Stunden lang im Vakuum (geringer Stickstoffdurchfluss) bei 120°C getrocknet. Dann wird mit 35,5 g Isophorondiisocyanat (Bayer AG, Leverkusen) (Kennzahl 1,6) bei 60°C unter Zugabe von 45 ppm Dibutylzinndilaurat  
20 (Desmorapid Z®, Bayer AG, Leverkusen) bis zum Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,69 % (= 70 % Umsatz) prepolymerisiert. Die Reaktion wird durch Beimengung von 50 ppm Benzoylchlorid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz) gestoppt. Anschließend werden bei 60°C 63,2 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zugetropft und  
25 man rührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das erhaltene Alkoxysilyl- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hat eine Viskosität von 37.700 mPas (23°C).

Ein auf eine Glasplatte gegossener Film härtet unter Katalyse von Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.) (1,11%), Dibutylzinndiacetat (Goldschmidt  
30 AG, Essen) (0,11%) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, Merck KGaA,

Darmstadt) (0,19%) über Nacht zu einem klaren, hochelastischen Kunststoff mit einer Shore A-Härte von 17.

### Beispiel 3

5

1057 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 10,6 (Acclaim® 12200, Bayer AG, Leverkusen) werden sechs Stunden lang im Vakuum (geringer Stickstoffdurchfluss) bei 120°C getrocknet. Dann wird mit 35,5 g Isophorondiisocyanat (Bayer AG, Leverkusen) (Kennzahl 1,6) bei 60°C unter Zugabe von 45 ppm Dibutylzinndilaurat (Desmorapid Z®, Bayer AG, Leverkusen) bis zum Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,61 % (= 80 % Umsatz) prepolymerisiert. Die Reaktion wird durch Beimengung von 50 ppm Benzoylchlorid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz) gestoppt. Anschließend werden bei 60°C 56,2 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zutropft und man rührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das erhaltene Alkoxysilyl- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hat eine Viskosität von 73.400 mPas (23°C).

15

Ein auf eine Glasplatte gegossener Film härtet unter Katalyse von Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.) (1,11%), Dibutylzinndiacetat (Goldschmidt AG, Essen) (0,11%) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, Merck KGaA, Darmstadt) (0,19%) über Nacht zu einem klaren, hochelastischen Kunststoff mit einer Shore A-Härte von 26.

20

### Vergleichsbeispiel zu 2 und 3

25

1057 g eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 10,6 (Acclaim® 12200, Bayer AG, Leverkusen) werden sechs Stunden lang im Vakuum (geringer Stickstoffdurchfluss) bei 120°C getrocknet. Dann wird mit 35,5 g Isophorondiisocyanat (Bayer AG, Leverkusen) (Kennzahl 1,6) bei 60°C unter Zugabe von 90 ppm Dibutylzinndilaurat (Desmorapid Z®, Bayer AG, Leverkusen) bis zum Erreichen des theoretischen NCO-

30

- 15 -

Gehaltes von 0,46 % (= 100 % Umsatz) prepolymerisiert. Die Reaktion wird durch Beimengung von 50 ppm Benzoylchlorid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz) gestoppt. Anschließend werden bei 60°C 42,2 g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zuge-  
5 tropft und man rührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das erhaltene Alkoxysilyl -Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hat eine Viskosität von 166.000 mPas (23°C).

Ein auf eine Glasplatte gegossener Film härtet unter Katalyse von Dynasilan®  
10 DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.) (1,11%), Dibutylzinndiacetat (Goldschmidt AG, Essen) (0,11%) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, Merck KGaA, Darmstadt)(0,19%) über Nacht zu einem klaren, hochelastischen Kunststoff mit einer Shore A-Härte von 37.

#### 15 Beispiel 4

##### Herstellung eines isocyanatfreien Polyurethandichtstoffs:

In einem handelsüblichen Planetenmischer werden die folgenden Komponenten zu  
20 einem gebrauchsfertigen Dichtstoff verarbeitet:

- 150g Prepolymer aus Beispiel 2
- 90g Diisodecylphthalat (Weichmacher, Jayflex® DIDP, Exxon Mobile Chemical Corp., Houston, USA)
- 25 9g Vinyltrimethoxysilan (Dynasilan® VTMO, Degussa AG, Frankfurt a. M.)
- 225g Fällungskreide (Typ: Socal U1S2®, Solvay Deutschland GmbH, Hannover)

Die Mischung wird 15 Minuten bei einem Druck von 100 mbar dispergiert, wobei die Innentemperatur auf 60°C ansteigt. Anschließend werden unter Kühlung

30

4,5g Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.)



- 16 -

zugegeben und bei einem Druck von 100 mbar durch 5 minütiges Rühren eingearbeitet. Dann werden

5     4,5g   Tegokat 233<sup>®</sup> (10%ig in DIDP) (Goldschmidt AG, Essen)

beigemischt und 10 Minuten bei 100mbar gerührt.

Der so hergestellte Dichtstoff zeigt folgendes Eigenschaftsprofil:

10

Hautbildung (25°C/45% r.F.)     45min

Shore A     37

Zugfestigkeit     2,8 N/mm<sup>2</sup>

100%-Modul     1,1 N/mm<sup>2</sup>

15

Reißdehnung     336%

Weiterreißwiderstand     13,1 N/mm

Der Dichtstoff zeigt eine geringe Oberflächenklebrigkeit und eine gute Lagerstabilität.

20

### Beispiel 5

#### Herstellung eines isocyanatfreien Polyurethandichtstoffs:

25     In einem handelsüblichen Planetenmischer werden die folgenden Komponenten zu einem gebrauchsfertigen Dichtstoff verarbeitet:

150g   Prepolymer aus Beispiel 3

90g   Diisodecylphthalat (Weichmacher, Jayflex<sup>®</sup> DIDP, Exxon Mobile Chemical

30

Corp., Houston, USA)

- 17 -

9g Vinyltrimethoxysilan (Dynasilan® VTMO, Degussa AG, Frankfurt a. M.)

225g Fällungskreide (Typ: Socal U1S2®, Solvay Deutschland GmbH, Hannover)

5 Die Mischung wird 15 Minuten bei einem Druck von 100 mbar dispergiert, wobei die Innentemperatur auf 60°C ansteigt. Anschließend werden unter Kühlung

4,5g Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.)

10 zugegeben und bei einem Druck von 100 mbar durch 5 minütiges Rühren eingearbeitet. Dann werden

4,5g Tegokat 233® (10%ig in DIDP) (Goldschmidt AG, Essen)

15 beigemischt und 10 Minuten bei 100mbar gerührt.

Der so hergestellte Dichtstoff zeigt folgendes Eigenschaftsprofil:

	Hautbildung (25°C/45% r.F.)	35min
20	Shore A	45
	Zugfestigkeit	3,3 N/mm <sup>2</sup>
	100%-Modul	1,4 N/mm <sup>2</sup>
	Reißdehnung	343%
	Weiterreißwiderstand	12,2 N/mm

25

Der Dichtstoff zeigt eine geringe Oberflächenklebrigkeit und eine gute Lagerstabilität.

Vergleichsbeispiel zu 4 und 5Herstellung eines isocyanatfreien Polyurethandichtstoffs:

- 5 In einem handelsüblichen Planetenmischer werden die folgenden Komponenten zu einem gebrauchsfertigen Dichtstoff verarbeitet:

150g Prepolymer aus Vergleichsbeispiel zu 2 und 3

90g Diisodecylphthalat (Weichmacher, Jayflex® DIDP, Exxon Mobile Chemical  
10 Corp., Houston, USA)

9g Vinyltrimethoxysilan (Dynasilan® VTMO, Degussa AG, Frankfurt a. M.)

225g Fällungskreide (Typ: Socal U1S2®, Solvay Deutschland GmbH, Hannover)

- 15 Die Mischung wird 15 Minuten bei einem Druck von 100 mbar dispergiert, wobei die Innentemperatur auf 60°C ansteigt. Anschließend werden unter Kühlung

4,5g Dynasilan® DAMO (Degussa AG, Frankfurt a. M.)

- 20 zugegeben und bei einem Druck von 100 mbar durch 5 minütiges Rühren einge-  
arbeitet. Dann werden

4,5g Tegokat 233® (10%ig in DIDP) (Goldschmidt AG, Essen)

- 25 beigemischt und 10 Minuten bei 100mbar gerührt.

Der so hergestellte Dichtstoff zeigt folgendes Eigenschaftsprofil:

	Hautbildung (25°C/45% r.F.)	15min
30	Shore A	52
	Zugfestigkeit	3,7 N/mm <sup>2</sup>

- 19 -

100%-Modul	1,7 N/mm <sup>2</sup>
Reißdehnung	363%
Weiterreißwiderstand	9,0 N/mm

- 5 Der Dichtstoff zeigt eine sehr geringe Oberflächenklebrigkeit und eine gute Lagerstabilität.

Patentansprüche

1. Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere erhältlich durch Umsetzung von

5

- A) Polyurethanprepolymeren, hergestellt durch unvollständige, bei einem Umsatz von 50 bis 90 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente gestoppte Umsetzung von

10

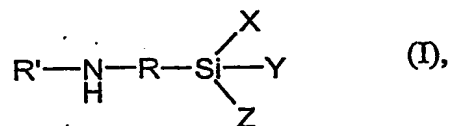
- i) einer aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 60 Gew.-% mit

15

- ii) einer Polyolkomponente, die als Hauptkomponente ein Polyoxyalkylendiol umfasst, das ein Molekulargewicht von 3000 bis 20000 aufweist, mit

- B) Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen der Formel (I)

20



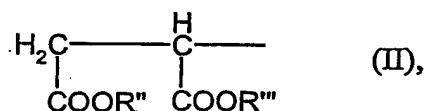
in welcher

25

- X, Y, Z für gleiche oder verschiedene gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxygruppe steht,

R für gegebenenfalls verzweigte Alkylradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

R' für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylreste, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste oder Reste der allgemeinen Formel (II) steht



wobei

R'' und R''' gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyurethankomponente A) durch unvollständige, bei einem Umsatz von 70-85% der OH-Gruppen der Polyolkomponente gestoppte Umsetzung von i) und ii) hergestellt wird.
3. Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Polyurethanprepolymere A) Polypropylenoxydpolyether mit einer terminalen Unsättigung von maximal 0,04 mÄq/g und einem mittleren, aus OH-Gehalt und Funktionalität berechneten Molekulargewicht von 3000 bis 20000 eingesetzt werden.
4. Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Rest R' um einen Rest der allgemeinen Formel (II) handelt.

5. Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X, Y und Z unabhängig voneinander für Methoxy oder Ethoxy stehen.

5 6. Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren gemäß Anspruch 1 bis 5 durch Umsetzung von

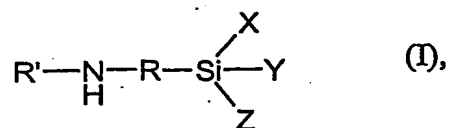
10 A) Polyurethanprepolymeren, hergestellt durch unvollständige, bei einem Umsatz von 50 bis 90 % der OH-Gruppen der Polyolkomponente gestoppte Umsetzung von

15 i) einer aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 60 Gew.-% mit

ii) einer Polyolkomponente, die als Hauptkomponente ein Polyoxyalkylendiol umfasst, das ein Molekulargewicht von 3000 bis 20000 aufweist, mit

20

B) Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen der Formel (I)



25

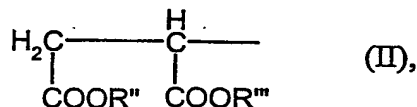
in welcher

X, Y, Z für gleiche oder verschiedene gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyreste

stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxygruppe steht,

R für gegebenenfalls verzweigte Alkylradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

R' für gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylreste, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste oder Reste der allgemeinen Formel (II) steht



wobei

R'' und R''' gleiche oder verschiedene gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

7. Verwendung Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisender Polyurethanprepolymere gemäß Anspruch 1 als Bindemittel zur Herstellung von niedermolekularen Dichtstoffen, Klebstoffen, Primern und Beschichtungen.
8. Dichtstoffe basierend auf den Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren gemäß Anspruch 1.
9. Klebstoffe basierend auf den Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren gemäß Anspruch 8.



10. Primer und Beschichtungen basierend auf den Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren gemäß Anspruch 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/10 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EP0-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 096 249 A (DYNAMIT NOBEL) 21 December 1983 (1983-12-21) page 4, line 8 -page 10, line 8; claims 1-5; example 4.12	1
A	DE 198 49 817 A (BAYER) 4 May 2000 (2000-05-04) cited in the application page 2, line 25 -page 4, line 40; claims 1-6; examples	1-10
A	EP 0 994 138 A (BAYER) 19 April 2000 (2000-04-19) page 2, line 43 -page 6, line 7; claims 1-9; examples	1-10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2003

Date of mailing of the international search report

03/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00760

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 931 800 A (WITCO) 28 July 1999 (1999-07-28) page 3, line 7 -page 5, line 16; claim 1; examples -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 96249	A	21-12-1983	DE 3220865 A1	08-12-1983
			AT 17862 T	15-02-1986
			DE 3362069 D1	20-03-1986
			EP 0096249 A1	21-12-1983
			ES 8403513 A1	16-06-1984
			JP 4014155 B	11-03-1992
			JP 58219280 A	20-12-1983
DE 19849817	A	04-05-2000	DE 19849817 A1	04-05-2000
			AU 743227 B2	24-01-2002
			AU 1152300 A	22-05-2000
			CA 2348566 A1	11-05-2000
			CN 1325413 T	05-12-2001
			CZ 20011504 A3	15-08-2001
			WO 0026271 A1	11-05-2000
			EP 1124872 A1	22-08-2001
			JP 2002528612 T	03-09-2002
			NO 20012033 A	25-04-2001
			PL 347426 A1	08-04-2002
			US 6545087 B1	08-04-2003
EP 994138	A	19-04-2000	US 6077902 A	20-06-2000
			EP 0994138 A1	19-04-2000
			JP 2000119366 A	25-04-2000
EP 931800	A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
			AU 1323199 A	12-08-1999
			BR 9900123 A	01-02-2000
			CN 1229804 A	29-09-1999
			EP 0931800 A1	28-07-1999
			JP 11279249 A	12-10-1999
			SG 70148 A1	25-01-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00760

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G18/10 C09K3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 096 249 A (DYNAMIT NOBEL) 21. Dezember 1983 (1983-12-21) Seite 4, Zeile 8 -Seite 10, Zeile 8; Ansprüche 1-5; Beispiele 4.12	1
A	DE 198 49 817 A (BAYER) 4. Mai 2000 (2000-05-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 40; Ansprüche 1-6; Beispiele	1-10
A	EP 0 994 138 A (BAYER) 19. April 2000 (2000-04-19) Seite 2, Zeile 43 -Seite 6, Zeile 7; Ansprüche 1-9; Beispiele	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00760

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 931 800 A (WITCO)  28. Juli 1999 (1999-07-28)  Seite 3, Zeile 7 -Seite 5, Zeile 16;  Anspruch 1; Beispiele</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 96249 A	21-12-1983	DE 3220865 A1	08-12-1983
		AT 17862 T	15-02-1986
		DE 3362069 D1	20-03-1986
		EP 0096249 A1	21-12-1983
		ES 8403513 A1	16-06-1984
		JP 4014155 B	11-03-1992
		JP 58219280 A	20-12-1983
DE 19849817 A	04-05-2000	DE 19849817 A1	04-05-2000
		AU 743227 B2	24-01-2002
		AU 1152300 A	22-05-2000
		CA 2348566 A1	11-05-2000
		CN 1325413 T	05-12-2001
		CZ 20011504 A3	15-08-2001
		WO 0026271 A1	11-05-2000
		EP 1124872 A1	22-08-2001
		JP 2002528612 T	03-09-2002
		NO 20012033 A	25-04-2001
		PL 347426 A1	08-04-2002
		US 6545087 B1	08-04-2003
EP 994138 A	19-04-2000	US 6077902 A	20-06-2000
		EP 0994138 A1	19-04-2000
		JP 2000119366 A	25-04-2000
EP 931800 A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
		AU 1323199 A	12-08-1999
		BR 9900123 A	01-02-2000
		CN 1229804 A	29-09-1999
		EP 0931800 A1	28-07-1999
		JP 11279249 A	12-10-1999
		SG 70148 A1	25-01-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**